

⑫ 公開特許公報(A) 平2-209977

⑮ Int. Cl.³
C 09 D 11/10識別記号
PTR庁内整理番号
7038-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)8月21日

審査請求 有 請求項の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 高感度ポジ型フォトレジスト組成物

⑰ 特 願 平1-271936

⑱ 出 願 平1(1989)10月20日

優先権主張 ⑲1988年10月28日 ⑳米国(US)㉑264407

⑳ 発 明 者 デイビッド・ポール・ アメリカ合衆国ニューヨーク州(10516) コールドスプリ
メリット
㉒ 発 明 者 ウェイン・マーティン・ アメリカ合衆国ニューヨーク州(12590) ウォツピン ガ
ン・モーロウ ザズフォールズ、リディアドライブ10
㉔ 発 明 者 ロバート・ラビン・ウ アメリカ合衆国ニューヨーク州(12590) ボキープシ、ア
ッド ーゼントドライブ6
㉖ 出 願 人 インターナショナル・ アメリカ合衆国 10504、ニューヨーク州アーモンク(番
ビジネス・マシーン 地なし)
ズ・コーポレーション
㉘ 復代理人 弁理士 高木 千嘉

明 細 書

1. 発明の名称 高感度ポジ型フォトレジスト組
成物

2. 特許請求の範囲

1) アルカリ性現像液中での、ポリマの溶解性
に寄与するこのポリマに懸垂する官能性基を
持っており、そして該官能性基の1部がポリ
マのアルカリ可溶性を抑制している酸に不安
定な基で置換されたポリマ材料と、放射線分
解に順して強酸を発生してポリマの露光され
た区域中でこの官能性基から酸に不安定な基
を取り除く光開始剤とから構成される、ポジ
型の改良されたレジスト組成物。

2)(a) ポリマ骨格に対し懸垂している酸に不安
定な基をもつポリマを、酸に安定な溶剤中
に溶解し、

(b) 非反応性雰囲気下に、20°~70℃の範囲
の温度にこの溶液を攪拌しつつ加熱し、

(c) ポリマから酸に不安定な基を除去するの
に十分な量の、濃厚な酸をこの攪拌され
ている溶液に加え、

(d) 所望の程度に置換が達成されるまで反応
を継続させ、

(e) 塩基によって反応を停止させ、そして

(f) 置換されたポリマ性材料を沈澱させる、
上記の工程からなるレジスト組成物に使用す
るための置換されたポリマ材料を製造する方
法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、特定の部分が置換されているポリ
マ材料と、カチオン性光開始剤との混合物であ
る、高感度のポジ型フォトレジスト組成物に関
するものである。特に、その処理性を損なうこ
となく、著しく改善された感光性をもつフォ
トレジスト組成物を提供するものである。アルカ

リ性の現象液で都合よく現象することのできるこれらの組成物は、紫外線(UV)、電子ビーム(E-ビーム)、およびX-線放射線などに対して増大された感光性を示し、約165℃までの温度に熱的に安定であり、基体上の二酸化けい素および窒化けい素に対して容易に接着し、そして現象後のベーキングをする必要なしに有機金属試薬(例えばシリル化剤)によって処理することができるのである。形成された皮膜は、露光と現象に際して殆んど画像の収縮なしに処理することができ、そしてひび割れのない層を与える。この部分的に置換されたポリマ材料は、ポリマ骨格に懸垂したアルカリ可溶性基をもつくり返し構造からなり、この基の一部は酸に不安定な基によって置換(保護)されている。

発明の背景

半導体装置の製造には、画像化されたパターンを処理操作中に維持する、レジスト組成物を

よび α -ブチルカーボネートなど)をくり返してもつポリマと、放射線分解に際して酸を発生させる光開始剤とから調製されている。このポリマは酸に活性な基をくり返してもつポリマを含むコポリマであっても良い。ポジ画像を作るため用いられるとき、このイトウ氏の材料は故障の可能性を有しており、これはフィルム組成物上の酸に活性な基の除去の完全性に直接関連している。これらのファクタは皮膜の形成性、伸縮性、ひび割れと密着性不良などに関連し、これを克服するためにはデリケートな調節を要するものである。

イトウ氏他の米国特許第4,552,833号にはネガの画像を作る方法が与えられており、ここでは基体上に官能性がマスクされたポリマのフィルムが塗布され、このフィルムは画像状に露光され、露光されたフィルムは有機金属化剤で処理され、そしてこの処理をされたフィルムは酸

使用する必要がある。半導体回路の密度を増加させることの必要性は大規模集積(VLSI)装置から、超大規模集積(ULSI)装置へと指向されているのでこれを作るために感度を有する超微細写真製版により極微な公差で製造し維持するための要求はさらに重要となった。

ポリマと増感剤との組合せをもつ、化学的に増幅されたレジスト系は、増感剤からの当初の酸とポリマからの追加的酸が発生し、UV、E-ビームおよびX-線放射線に対する増大した感度を与える。

イトウ氏他の米国特許第4,491,628号には、現象液の選択によって、ポジまたはネガの階調のパターンのいずれかを作りうる、紫外線(UV)、電子ビームおよびX-線放射線感光性のレジストが開示されている。このレジスト組成物は、極性(溶解性)の変化を生ずる酸分解を効率よく行う、酸に活性な基(α -ブチルエステルお

よび α -ブチルカーボネートなど)をくり返してもつポリマと、放射線分解に際して酸を発生させる光開始剤とから調製されている。このポリマは酸に活性な基をくり返してもつポリマを含むコポリマであっても良い。ポジ画像を作るため用いられるとき、このイトウ氏の材料は故障の可能性を有しており、これはフィルム組成物上の酸に活性な基の除去の完全性に直接関連している。これらのファクタは皮膜の形成性、伸縮性、ひび割れと密着性不良などに関連し、これを克服するためにはデリケートな調節を要するものである。

Chiong氏他の米国特許第4,613,398号では、有機金属化剤と反応することのできるヒドロキシル、アミン、カルボキシル、フェノール、またはイミドNHなどのような、レジストポリマ上のアルカリ可溶性の懸垂基から、酸に不安定な保護基を限定的に除去する別の方法を述べている。ケイ素化とその後の処理でネガ画像が得られる。

1986年10月24日に出願され、本件出願人に譲渡されている米国特許出願第922,657号では、カーボネートまたはカーボネート様の懸垂基をもつポリマ上に、酸に不安定な置換基を形成する第2カルボニウムイオンを存在させることに

より、高い自己分解温度を達成させた高感度レジストについて説明されている。

イトウ氏はJ. Polymer Science Part A, 24, 2971~80, (1986) で、ポリ(p-ヒドロキシカルボニルオキシステレン)の熱分解におけるp-ヒドロキシステレン基の効果述べ、そしてホルミルオキシステレンとブチルオキシカルボニルオキシステレンとを共重合させ、つづいてこのホルミルステレン部分をヒドロキシステレン部分に変化させるためフォトーフライ分解(photo-fries decomposition)することにより、このように置換されたポリマを作る方法を工夫している。

発明の要点

本発明によれば高感度のポジ型フォトレジスト組成物は、アルカリ性の現像液中でのポリマの溶解性に寄与するこのポリマに懸垂する官能性基を持っており、該官能性基の一部がポリマ

素、イソブテンおよびプロトン(H⁺)の断片を作るように分解し、後者はさらにポリマの脱保護化に利用されるものと考えられる。本件出願に参考文献として含められている、米国特許出願第922,657号中で述べられている第2アルキルで置換された部分のような、プロトンを発生する他の保護基を用いることもできるが、このような基は一般にポリマ材料の官能性基にはるかに強固に結合し、そしてフェノールのヒープチルカーボネート程には大きな感光性を与えない。

酸に不安定な保護基によって15~40%置換されたポリマが、十分に保護されているポリマよりもはるかに大きな感度を示すという驚くべきことが見出された。これは全く保護されていないポリマが、ポジ画像の非常に限られた解像性と画像識別性とししか与えないことから驚きである。

の溶解性を抑制している酸に不安定なマスクングまたは保護基によって置換されているポリマ材料と、このポリマから酸に不安定な基を分裂させもしくは取り除いて、官能性部位のマスクを取り除くかまたは脱保護しうる強酸を放射線分解に際して発生する光開始剤化合物とを組み合わすことにより作られる。この懸垂官能性基(pendant functional group)の15~40%が、酸に不安定な基によってマスクされまたは保護されている。好ましい保護基は分裂または除去されるときに酸を発生し、そしてマスクングまたは保護基の分裂あるいは除去をさらに生じさせ、潜像の形成を促進する。もっとも好ましい保護基-官能性基の構造はフェノールのヒープチルカーボネートである。酸を発生する分解に関して、そのメカニズムはフェノキシカルボニルオキシイオンおよび第3カルボニウムイオンの生成を含み、これはさらにフェノール、2酸化炭

懸垂芳香基をもつポリマ骨格は熱安定性および寸法安定性を与え、均一なうすい塗膜を基体が付与することのできる材料として好ましく、ベークして溶剤を除去することができ、そして画像とパターンの形成後の引き続く処理工程において化学的な抵抗性を与える。

好ましいポリマ骨格は、ポリマに水性アルカリ可溶性を付与するため、芳香環上に官能性置換基を有するポリスチレンである。これらの基は溶解性を与えねばならぬだけではなく、酸を発生する増感剤の酸分解に応じて酸で除去され得る、ブロックまたは保護基によってマスクされうるものでなければならない。この官能性基は、理想的には半導体取扱の環境に不都合な作用をしないものでなければならない。このような理由でフェノール性の基がもっとも好ましい。

この部分的に置換されたポリマ材料はモノマ

材料の共重合の結果ではなく、むしろホモポリマの側鎖置換による結果である。

このホモポリマは、イトウ氏他の米国特許第4,491,628号に記載された方法により作ることができ、この開示をここに参考に挙げておく。これらの方法にはp-tert-ブチルオキシカルボニルオキシステレンおよびp-tert-ブチルオキシカルボニルオキシ- α -ステレンを作るための相転移反応、フリーラジカル重合およびカチオン性重合などを含んでいる。

具体的説明

本発明により置換ポリマは以下のようにして作られる：

実施例 1

ポリマー（p-ヒドロキシステレン-p-tert-ブチルオキシカルボニルオキシステレン）の合成

15,000の分子量をもつ、ポリp-tert-ブチルオキシカルボニルオキシステレンの300gを、1,2-

キシカルボニルオキシステレンポリマーを完全に変換（酸分解）して作られる。IRモニタから、tert-ブチルオキシカルボニルオキシステレンの所望の変換が認められた後、反応を炭酸カリウム溶液（125g/250ml水）を加えることにより停止した。反応の上澄液は、0.05Mの酢酸アンモニウムを含む10倍量の水溶液中で沈殿され、生成物を水で数回水洗した。生成物を真空中50℃で1晩乾燥し、UV分析によりp-ヒドロキシステレン含有量をチェックした。

実施例 2

実施例1で述べたようにして、重量平均分子量約15,000をもつ、tert-ブチルオキシカルボニルオキシステレンポリマーの液相酸分解により、2種類の置換ポリマー組成物を調製した。

第1の組成物は、UV分光測定より約60モル%のtert-ブチルオキシカルボニルオキシステレンと40モル%のp-ヒドロキシステレンとを含み、ま

ジメトキシエタンの1500ml中に溶解し、この液を80.0℃に加熱した。攪拌しているこの液に濃硫酸の20.0gを滴下した。この液を3~4時間60℃に保って、p-tert-ブチルオキシカルボニルオキシステレン基の75モル%をp-ヒドロキシステレンに変換させた。反応は反応液をIRにより追跡した。カーボネート基のピーク（1750 cm^{-1} ）に対する、ヒドロキシル（OH）基のピーク（3400 cm^{-1} ）のIRピーク比をモニタして、p-ヒドロキシステレンの75モル%の所望の変換比を得た（第1図と第2図参照）。p-ヒドロキシステレンのモル%は、ジグライム中の0.02重量%溶液の286nmのUV吸収（ジグライムの吸収を補正して）により、最終製品についても測定することができる。286nmにおける0.01%のp-ヒドロキシステレンの吸収に対する、部分的に置換されたものの吸収の比を用いた。第3図参照。このp-ヒドロキシステレンは、初めのtert-ブチ

ル第2の組成物は23モル%のtert-ブチルオキシカルボニルオキシステレンと77モル%のp-ヒドロキシステレンとを含んでいた。これらの置換ポリマーは、（固体の重量を基準に）5%のトリフエニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート塩を含む、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート中で調製され、そしてシリコンウエハ上にスピニングをされて約1.3ミクロンの厚みのフィルムを作った。115℃、15分間のベーク後、このレジストを、パーキンエルマー社の投射装置で、1~100 mJ/cm^2 の線量範囲のUV-2モード（240~300nm）で画像状露光をした。ポスト露光変換は熱板上90℃で90秒間行った。レジストは室温の0.27Nテトラメチルアンモニウムヒドロオキシド現像液中で、30秒から5分の範囲の時間現像された。未現像フィルムのアルファステップ表面プロフィールは、第1のレジストは18%のフィルム収縮を有していたが、

第2のレジストは僅かに7%の収縮であることが示された。対照品としての ϵ -ブチルオキシカルボニルオキシステレンポリマは33%のフィルム収縮を示した。現像した画像を検査すると、 ϵ -ブチルオキシカルボニルオキシステレンポリマ対照品は、僅か30秒の現像後に著しいひび割れを生じていた。全体的な密着性のロスが認められた。第1のレジストは30秒後に低レベルのひび割れが認められ、密着性の不具合はなかった。第2のレジストは5分の現像時間まで、ひび割れもまた密着性不良のいずれも認められなかった。

最終画像の走査電子顕微鏡検査で、コントロールは60秒では現像不足であることが示された。より長時間の現像では密着性不良およびひび割れのため評価不能であった。第1のレジストは30秒の現像時間で30mJの露光後、ほぼ1対1のマスク複製を与えた。外見は若干パンの塊り状

の、ほぼ垂直の断面が得られた。第2のレジストは、240~300nmの範囲において吸光度がより高いので、より多くの露光量を必要とした。120秒の現像時間に対し100mJで、第2のレジストは70°~80°の角度の側壁を与え、パンの塊り状の外見を示さない。第1と第2のレジストは0.75ミクロンの最小マスクを解像することができる。

第4図は第1と第2のレジスト並びに十分保護した対照品のレジストの、1.4ミクロン厚さのフィルムでのUVスペクトルを示している。これらの各カーブは、フィルムの中に p -ヒドロキシステレンを導入することにより、240~300nmの範囲のその吸光度が増加することを示している。かかる導入は77%置換されたポリマの第2のレジストについて得られた、増加した感度と浅い像断面との理由を明らかにしている。

実施例 3

分子量15,000をもつ ϵ -ブチルオキシカルボニルオキシステレンポリマ(BCS)の1モルを、グライム20重量%溶液中に溶解した。この液をついで窒素雰囲気下に60℃に加熱した。攪拌しているこの液に硫酸0.25モルを滴下され、反応の進行を ϵ -ブチルオキシカルボニル(BC)基の78モル%が除去されるまで1R分光器でモニタし、そしてこのポリマは22%のBC置換基と78%のヒドロキシル置換基とを有していた。反応は水酸化アンモニウムによって停止し、硫酸アンモニウムは分別した。ポリマ溶液を過剰の酢酸アンモニウムによって沈殿させ、水で洗い、分別しそして真空中60℃で1晩乾燥させた。

実施例 4

分子量15,000の p - ϵ -ブチルオキシカルボニルオキシステレンポリマ(BCS)を、160℃で2時間窒素中で加熱した。試料をとるとき取り出し、残留BCの50モル%と0モル%間の ϵ -ブチ

ルカルボニル(BC)基含有量について分析した。すべての場合、プロピレングリコールアセテート中のポリマ溶液は濁っており、0.2 μ mミリアイソ濾過器を通して濾過できなかった。22モル%の ϵ -ブチルオキシカルボニルオキシステレンと78モル%の p -ヒドロキシステレンとを有する試料を取り出した。

実施例 5

分子量11,000をもつポリ p -ヒドロキシステレンポリマと、グライム中のジ ϵ -ブチルカーボネート溶液とを、触媒としてのトリエチルアミンを用いて反応させた。反応生成物を塩酸中に沈殿させ、酢酸アンモニウムと共に攪拌し、そして水で洗った。IRとUV分析で、このポリマは22モル%の ϵ -ブチルオキシカルボニル基を含んでいるものと特定された。

実施例 6

p -ヒドロキシステレンモノマと、 p - ϵ -

ブチルオキシカルボニルオキシステレンモノマとの共重合により、置換ポリマを作ることにより、p-ヒドロキシステレンモノマの固有の不安定性のために試みられなかった。

実施例 7

実施例 3～5 の各合成法により作られた、22%のp-ブチルオキシカルボニルオキシステレンと、78%のp-ヒドロキシステレンの平均モル%の組成をもつ各ポリマと、実施例 3 の出発材料のBCSを用いる対照品とを、プロピレンジリコールメチルエーテルアセテート中に、7%のトリフェニルスルホニウムヘキサフロアンチモネート増感剤とともに、レジストに処方した。各フィルムを基体上にそれぞれ塗布し、95℃で5分間ベークし、245nmの深UV放射線で露光し、95℃で90秒間ポストベークを行い、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロオキシサイドの0.27N水溶液の現像液中で現像した。

ルオキシカルボニルオキシステレンの対照品ポリマとから作られたレジスト間の比較で以下のデータが得られた：

第 II 表

性 質	レジスト中のポリマ	
	対照品	実施例 3
感 光 性		
UV写真感度	30mJ/cm ²	5mJ/cm ²
E-ビーム露光	10μC/cm ²	3μC/cm ²
X-線露光	150mJ/cm ²	100mJ/cm ²
熱流動開始点	90℃	165℃
ケイ化処理可能性	不可*	可
DUV硬化後の像収縮	37%	7%
現像でのひび割れ	有	無
Si, Si ₃ N ₄ 面への密着性	不良	良好
RIE腐食	35%	10%
アルカリ現像性	ひび割れ	良好 ひび割れなし
UV硬化可能性	可能、収縮有	可能

* ケイ化処理の前に全面UV露光とベークが必要

実施例 8

実施例 3 の方法に従って別の一連のポリマを

各レジストの感度は、所定の露光量において未露光皮膜の95%が残留しているが、露光をされた区域は現像されているという評価基準を用いて、段階ウェッジの厚みを測ることにより測定した。結果を第 I 表中に示す。

第 I 表

レジスト中のポリマ	UV感度露光量 mJ/cm ²
実施例 3	5
実施例 4	25*
実施例 5	45
対照品	30**

* 画像中に多数の不溶性粒子または残留物。

** 画像はひび割れて使用不能。

ヒドロキシル基に対して同じ比率のp-ブチルオキシカルボニルオキシ基を有するポリマのレジスト組成物の感度の相異の原因は不明である。この相異は再現性のあるものであった。

さらに実施例 3 のポリマと、米国特許第 4,491,628 号により調製された、p-ブチル

作り、実施例 7 の方法によりレジスト中に組み入れた。これらの各ポリマと対照品とを含むレジストの諸性質を比較した。

第 III 表

	ポリマ中のBCのモル%				
	100 (対照品)	64	36	20	16
収縮率(%)	37	18	8	7	7
現像ひび割れ	顕著	普通	無	無	無
密着性	不良	普通	良好	良好	良好
耐アルカリ性	良好	良好	良好	良好	不良
画像の歪み	顕著	顕著	僅少	検知せず	検知せず

本発明の好ましい具体例のみを以上説明をし、そして当業者にとっては、別記した特許請求の範囲に記載した本発明の思想と目的から外れることなく、多数の修正、変更および改良が可能であるものとみなされよう。

以上本発明を詳細に説明したが、本発明は更に次の実施態様によってこれを要約して示すことが出来る。

- 1) アルカリ性現象液中での、ポリマの溶解性に寄与するこのポリマに懸垂する官能性基を持っており、そして該官能性基の1部がポリマのアルカリ可溶性を抑制している酸に不安定な基で置換されたポリマ材料と、放射線分解に際して強酸を発生してポリマの露光された区域中で、この官能性基から酸に不安定な基をとり除く光開始剤とから構成される、ポジ型の改良されたレジスト組成物。
- 2) ポリマ性材料は、芳香族系ポリマからなるものである、前項1記載のレジスト組成物。
- 3) 芳香族系ポリマはポリスチレンである、前項2記載の組成物。
- 4) アルカリ可溶性の官能基はヒドロキシル、アミン、カルボキシル、およびイミド型NHからなる群より選ばれるものである、前項1記載のレジスト組成物。
- 5) アルカリ可溶性の官能基はヒドロキシル基

キシ基である、前項1記載の組成物。

- 11) ポリマはp-ヒドロキシスチレンでありそして酸に不安定な基はp-ブチルオキシカルボニルオキシ基である、前項10記載の組成物。
- 12)(a) ポリマ骨格に対し懸垂している酸に不安定な基をもつポリマを、酸に安定な溶剤中に溶解し、
- (b) 非反応性雰囲気下に、20°~70°の範囲の温度にこの溶液を攪拌しつつ加熱し、
- (c) ポリマから酸に不安定な基を除去するのに十分な量の、濃厚な鉱酸をこの攪拌されている溶液に加え、
- (d) 所望の程度に置換が達成されるまで反応を継続させ、
- (e) 塩基によって反応を停止させ、そして
- (f) 置換されたポリマ性材料を沈殿させる、上記の工程からなるレジスト組成物に使用す

である、前項4記載の組成物。

- 6) 酸に不安定な基はアルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニルオキシ、およびアルキルオキシカルボニルオキシからなる群より選ばれるものである、前項1記載の組成物。
- 7) 酸に活性な基のアルキル部分には、 α 位置の炭素原子上に有効な水素を有するものである、前項6記載の組成物。
- 8) 酸に不安定な基のアルキル部分は、第2アルキルまたは第3アルキルである、前項7記載の組成物。
- 9) 懸垂基の約20%から約50%までが酸に不安定な基によって置換されているものである、前項1記載の組成物。
- 10) ポリマはポリスチレンであり、官能基はヒドロキシルであり、そして酸に不安定な基は第2または第3アルキルオキシカルボニルオキシ基である、前項5記載の組成物。
- 11) 前項10記載の組成物を製造する方法。
- 13) ポリマがポリスチレンである、前項12記載の方法。
- 14) 酸に不安定な基はアルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニルオキシおよびアルキルオキシカルボニルオキシからなる群より選ばれるものである、前項12記載の方法。
- 15) 酸に不安定な基のアルキル部分には、 α 位置の炭素原子上に有効な水素を有するものである、前項14記載の方法。
- 16) 酸に不安定な基のアルキル部分は、第2アルキルまたは第3アルキルである、前項15記載の方法。
- 17) 酸に不安定な基はp-ブチルオキシカルボニルオキシ基である、前項16記載の方法。
- 18) 鉱酸のpKa値が約4以下のものである、前

項12記載の方法。

19) 鉱酸は硫酸である、前項18記載の方法。

20) 反応の温度は50~60℃の範囲である、前項12記載の方法。

21) 反応は水酸化アンモニウムによって停止されるものである、前項12記載の方法。

22) 置換されたポリマ材料は酢酸アンモニウム中で沈殿されるものである、前項12記載の方法。

4. 図面の簡単な説明

第1図はポリマの脱炭酸の進行を示す赤外スペクトルである。

第2図はポリマ中のp-ヒドロキシステレンのモル%と赤外吸収との関係である。

第3図は本発明ポリマの0.02%ジグライム溶液の、1cm光路セルでの吸収曲線である。

第4図は種々の組成の1.4μmレジストフィルムのスペクトル図の比較である。

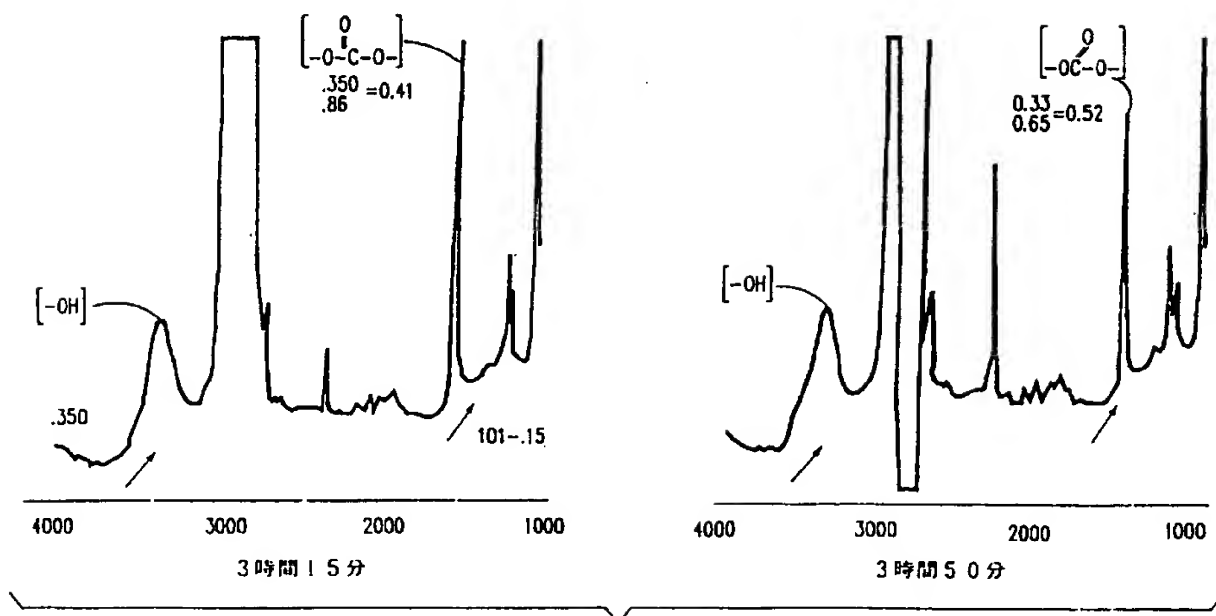


FIG. 1

